


УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН Институт неорганической химии  
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

Д.х.н., проф. РАН Брылев К.А.



  
02.12 2024 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Блинова Даниила Олеговича «Синтез, строение и магнитные свойства координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия.

Диссертационная работа Д.О. Блинова посвящена синтезу, анализу структурных особенностей и исследованию магнитных свойств координационных соединений железа(III) с анионами различных производных малоновой кислоты. Диссертация продолжает многолетние исследования Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, посвященные координационной химии малонатов и направленные в первую очередь на поиск новых магнитных материалов, в том числе соединений, демонстрирующих SMM (single molecule magnet) и SIM (single ion magnet) свойства.

**Актуальность темы** работы в первую очередь связана с привлекательными магнитными свойствами координационных соединений железа(III). Для этого иона характерны несколько спиновых состояний (высокоспиновое, низкоспиновое и промежуточное), относительная устойчивость которых зависит от природы координированных лигандов, геометрии координационного окружения и кристаллической упаковки комплекса. Высокий удельный магнитный момент Fe(III) в высокоспиновом состоянии делает его одним из основных магнитоактивных ионов для построения различных видов ферро- и антиферромагнетиков. Магнитная анизотропия данного иона делает перспективным получение мономолекулярных (SMM) и моноионных (SIM) магнитов на его основе, причём направление SIM на основе железа(III) крайне слабо исследовано в литературе. Немаловажен и выбор лигандов в данной работе – алифатические (поли)карбоксилаты зачастую могут быть синтезированы из возобновляемых источников (например, природного растительного сырья или сельскохозяйственных отходов), чем выгодно отличаются от ароматических карбоксилатов, гетероциклических N-доноров и многих других видов лигандов. Малонатный фрагмент демонстрирует разнообразные моды координации (как мостиковые, так и хелатирующие) и богатые возможности функционализации боковыми заместителями, что увеличивает вариативность строения и свойств получаемых комплексов на его основе. В связи с вышеизложенным, актуальность настоящей работы не вызывает сомнений.

**Структура и объем работы.** Диссертация построена в классическом стиле, включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение,

выводы, список цитируемой литературы и приложения. Основное тело диссертации (со ссылками и выводами) изложено на 141 странице, вместе с приложениями – на 149 страницах. В целом работа включает 91 рисунок, 17 таблиц, 15 схем, библиографию из 94 наименований и 3 приложения. Оформление диссертации соответствует предъявляемым требованиям.

Во **введении** автором обоснована актуальность темы работы, показана степень её проработанности в литературе, сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, выделены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, выносимые на защиту положения. Приведены методология исследования и обоснование достоверности результатов, указаны личный вклад автора, сведения об апробации работы и публикации результатов исследования.

**Литературный обзор** содержит три основных раздела. В первом разделе рассмотрены подходы к синтезу, строение и свойства координационных соединений железа на основе малоновой кислоты и её производных. Второй и третий раздел посвящены аналогичному рассмотрению КС железа на основе производных C<sub>4</sub>-дикарбоновых кислот (янтарной, малеиновой и ацетилендикарбоновой) и более длинных дикарбоновых кислот (глутаровой, адипиновой, камфорной, 1,4-циклогександикарбоновой), соответственно. Несомненно удачными решениями являются рассмотрение условий синтеза литературных соединений, позволяющее сразу оценить влияние определенных синтетических факторов на строение продуктов, и детальное рассмотрение их магнитных свойств. В заключении к литературному обзору сформулирован важный вывод о том, что исследование магнитных свойств в переменном поле для соединений данного типа, несмотря на всю его перспективность, ранее не проводилось. Кроме того, обоснован выбор малонатов и сформулирован важный для настоящей работы синтетический подход, заключающийся в варьировании внешнесферных катионов как инструменте управления структурой и, соответственно, магнитными характеристиками малонатных комплексов железа(III).

**Экспериментальная часть** диссертации написана достаточно подробно, она содержит детальное описание использованных в работе реактивов, приборной базы, синтетических процедур, данных о «базовой» характеристике продуктов. Несколько недостаёт более детального описания рентгеноструктурных экспериментов и квантовохимических расчётов (замечание 1), однако, эта информация, разумеется, присутствует далее в тексте диссертации и опубликованных статьях.

Глава **Результаты и обсуждение** содержит шесть разделов. Первые три из них посвящены очень детальному анализу особенностей строения и условий синтеза для полученных комплексов железа(III) на основе нециклических производных малоновой кислоты, циклопропан-1,1- и циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты, соответственно. Изоструктурные и химически сходные соединения рассматриваются в связке друг с другом, что является несомненным плюсом данного описания. Особое внимание уделяется длинам связей в координационном полиэдре железа(III), степени его искаженности и межатомным расстояниям между парамагнитными ионами – характеристикам, которые в дальнейшем будут иметь определяющее значение в исследовании магнитных свойств. Как небольшой недостаток приведенной информации о синтезе: возможно, в этих же разделах стоило бы обсудить причины, по которым некоторые из описанных структур не удалось довести до исследования магнитных свойств (низкий выход, недостаточная фазовая и/или химическая чистота, нестабильность?) (замечание 2). Последующие три раздела посвящены рассмотрению магнитных свойств некоторых из полученных соединений, с делением также на замещенные малонаты, циклопропан-1,1- и циклобутан-1,1-дикарбоксилаты. Примечательно хорошее

соответствие высокотемпературных магнитных восприимчивостей теоретически ожидаемым, что независимо подтверждает правильность «базовой» характеристики образцов. Такое же хорошее соответствие наблюдается между экспериментальными (полученными в результате обработки данных измерений в постоянном поле) и теоретическими (рассчитанными квантовохимически) значениями аксиального параметра магнитной анизотропии, что подтверждает корректность выбранных моделей. Среди малонатов и циклопропан-1,1-дикарбоксилатов найдены соединения, демонстрирующие медленную магнитную релаксацию в ненулевом поле, что является одним из весомых достижений данной работы. Изложение материала является систематичным, текст богато иллюстрирован схемами, написан корректным, научным и понятным языком с минимальным количеством опечаток, безусловно создавая достаточное понимание результатов.

В коротком заключении сделан ряд обобщений экспериментальных данных, в том числе обоснованно указано, что геометрическая изомерия координационной сферы может приводить к изменению типа магнитной анизотропии. **Выводы** разумно обобщают найденные корреляции синтез-строение-свойства и полностью соответствуют содержанию работы. По итогам чтения текста диссертации, можно заключить, что поставленная **цель работы** достигнута, а сформулированные **задачи** работы полностью выполнены. Выводы в полной мере соответствуют задачам и достаточно широко раскрывают их реализацию. **Личный вклад** автора является определяющим в достижении поставленной цели и решении задач.

**Научная новизна и теоретическая значимость** работы проистекают из успешного синтеза и прямой структурной характеристики большого массива координационных соединений железа(III) на основе анионов малоновой кислоты и ее производных. На достаточно представительном наборе структур показано, что с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты – лигандами с наиболее крупным боковым заместителем – образуются координационные сетки с пониженной размерностью. К аналогичному результату с высокой вероятностью приводит использование двухзарядных ионов s-металлов, аммония и «крупных» катионов в качестве дополнительных структурообразующих фрагментов. Разработан достаточно универсальный подход к синтезу мономерных малонатных комплексов Fe(III), регулированию их кристаллической упаковки и, опосредованно через особенности структуры, регулированию их магнитного поведения. Рассматривая контекст исследования более широко, систематически расширена координационная химия сравнительно малораспространенного класса алифатических и алициклических дикарбоксилатов. Таким образом, полученные результаты имеют большое значение для развития современной неорганической и координационной химии, а также ряда смежных дисциплин.

**Практическая значимость и ценность** работы, помимо вышеупомянутого синтетического подхода, заключается в получении магнитных материалов, демонстрирующих медленную релаксацию намагниченности, которые могут быть использованы в устройствах хранения и обработки информации, а также в сенсорах. Результаты исследования могут быть полезны для использования в таких научных и образовательных центрах, как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Санкт-Петербургский государственный университет, Международный томографический центр СО РАН и других организациях, работающих в области химии координационных соединений, в том числе на основе алифатических карбоксилатов, и исследовании их магнитных свойств.

**Обоснованность и степень достоверности результатов** обеспечена согласованностью экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса физико-химических методов характеристики, согласованностью данных магнитных измерений с рентгеноструктурными данными и результатами квантовохимических расчетов, адекватностью выбранных математических моделей для описания магнитных свойств. Результаты диссертационной работы **опубликованы** в 4 статьях в рецензируемых журналах из перечня рекомендованных ВАК при Минобрнауке РФ. Работа **апробирована** в виде докладов на 9 конференциях, включая такие крупные общехимические и профильные мероприятия, как Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров, Международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (MolMag) и International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM).

Диссертация Блинова Д.О. **соответствует паспорту специальности 1.4.1- Неорганическая химия** в пунктах: П1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе, П2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами, П3. Химическая связь и строение неорганических соединений, П5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы, П6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные, П7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

При общем безусловно положительном впечатлении от диссертации, в ней может быть выделен и ряд небольших недочетов. Помимо отмеченных выше недостаточного описания рентгеноструктурных экспериментов и квантовохимических расчетов (1) и отсутствия, вероятно, важных комментариев по синтезу соединений, не охарактеризованных полным набором методов (2), замечания и вопросы следующие:

3. Не имеет смысла указывать на «описки» и чисто грамматические ошибки, которых в этой работе действительно очень мало. Однако хочется отметить, что «неорганический осадок» в результате термоллиза твердого вещества (стр. 14) – неудачное описание, которое подошло бы для продукта реакции в растворе. В данном случае было бы уместно «неорганический остаток». Также неудачным является многократное употребление названий «циклопропильный» ( $-C_3H_5$ ) и «циклобутильный» ( $-C_4H_7$ ) для заместителей к  $C_3$ -скелету в  $H_2cpdc$  и  $H_2cbdc$ .

4. Размерности координационных сеток в таблице 13.3 (и в целом по тексту диссертации), по всей видимости, представлены в предположении, что ионы щелочных (ЩМ) и щелочноземельных (ЩЗМ) металлов *всегда* координированы донорными атомами карбоксилатов. А какие были использованы критерии для различения преимущественно ковалентных связей ЩМ–О/ЩЗМ–О и преимущественно ионной связи?

5. В тексте диссертации следовало бы пояснить причины выбора метода и базиса для квантовохимических расчетов.

6. В установленных параметрах медленной релаксации намагниченности недостаёт их погрешностей.

Вопросы и замечания являются либо частными, либо техническими, и не снижают общего положительного впечатления о работе.

**Заключение.** Диссертационная работа Д.О. Блинова представляет собой актуальное и завершённое научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне и содержащее решение ряда актуальных задач современной неорганической и координационной химии, и при этом безусловно создающее возможности для дальнейшего развития. Автореферат достоверно отражает содержание диссертации. По актуальности, научной новизне, практической значимости и ценности результатов, их достоверности, объёму и научному уровню проделанной работы, работа соответствует требованиям, изложенным в пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (ИОНХ РАН) от 29.03.2024 г., а её автор- **Блинов Даниил Олегович** заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия.

Отзыв на диссертацию Д.О. Блинова подготовлен к.х.н. Демаковым Павлом Андреевичем (Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия). Отзыв заслушан, обсужден и утвержден на семинаре отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИОНХ СО РАН (протокол 318 от 29.11.2024 г)

Демаков Павел Андреевич

« 02 » 12 2024 г.

Кандидат химических наук (02.00.01 – Неорганическая химия)  
Научный сотрудник Лаборатории металл-органических координационных полимеров  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3  
Телефон - +7 953 780 53 72  
e-mail: [demakov@niic.nsc.ru](mailto:demakov@niic.nsc.ru)

Подпись Демакова П.А. заверяю  
Ученый секретарь ИОНХ СО РАН, д.х.н.  
« 02 » 12 2024 г.

Герасько О.А.



**Сведения о ведущей организации**  
 по диссертации Блинова Даниила Олеговича  
**«Синтез, строение и магнитные свойства координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и её замещённых аналогов»**,  
 представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
 по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИНХ СО РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования РФ
Почтовый индекс, адрес организации	630090, Новосибирская область, г. Новосибирск Проспект Академика Лаврентьева, 3
Веб-сайт	<a href="http://niic.nsc.ru/">http://niic.nsc.ru/</a>
Телефон	+7 (383) 330-94-90
Адрес электронной почты	<a href="mailto:niic@niic.nsc.ru">niic@niic.nsc.ru</a>
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет	<p>1. P.A. Demakov, A.S. Poryvaev, K.A. Kovalenko, D.G. Samsonenko, M.V. Fedin, V.P. Fedin, D.N. Dybtsev. Structural Dynamics and Adsorption Properties of the Breathing Microporous Aliphatic Metal–Organic Framework // <i>Inorg. Chem.</i>, 2020, Vol. 59, P. 15724–15732. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02125</p> <p>2. P.A. Demakov, A.S. Bogomyakov, A.S. Urlukov, A.Y. Andreeva, D.G. Samsonenko, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin. Transition Metal Coordination Polymers with <i>Trans</i>-1,4-Cyclohexanedicarboxylate: Acidity-Controlled Synthesis, Structures and Properties // <i>Materials</i>, 2020, Vol. 13, Art. ID 486. DOI: 10.3390/ma13020486</p> <p>3. P.A. Demakov, A.S. Romanov, D.G. Samsonenko, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin. Synthesis and structure of manganese(II) coordination polymers with 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane N, N'-dioxide: solvent and template effects // <i>Russ. Chem. Bull.</i>, 2020, Vol. 69, P. 1511–1519. DOI: 10.1007/s11172-020-2930-4</p> <p>4. A.D. Ivanova, E.V. Korotaev, V.Yu. Komarov, T.S. Sukhikh, S.V. Trubina, L.A. Sheludyakova, S.A. Petrov, A.Ya. Tikhonov, L.G. Lavrenova. Spin crossover in iron(II) complexes with new ligand 2,6-bis(4,5-dimethyl-1H-imidazole-2-yl)pyridine // <i>Inorg. Chim. Acta</i>, 2022, Vol. 532, Art. ID 120746. DOI: 10.1016/j.ica.2021.120746</p>

5. T.S. Sukhikh, W. Wolfgang, K.E. Vostrikova, Slow Magnetic Relaxation in Neutral 0D and 1D Assemblies of a Mn(III) Schiff Base Complex and Heptacyanorhenate(IV) // *Magnetochemistry*, 2022, Vol. 8, Art. ID 126. DOI: 10.3390/magnetochemistry8100126
6. K.E. Vostrikova. Application of the Heptacyanidorhenate(IV) as a Metalloligand in the Design of Molecular Magnets // *Magnetochemistry*, 2022, Vol. 8, Art. ID 189. DOI: 10.3390/magnetochemistry8120189
7. P.A. Demakov. Properties of Aliphatic Ligand-Based Metal–Organic Frameworks // *Polymers*, 2023, Vol. 15, Art. ID 2891. DOI: 10.3390/polym15132891
8. P.A. Demakov, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin. Diastereoselective guest-shape dependent [2+2]-photodimerization of 2-cyclopenten-1-one trapped within a metal–organic framework // *Chem. Commun.*, 2023, Vol. 59, P. 9380–9383. DOI: 10.1039/D3CC02162A
9. K.D. Abasheeva, P.A. Demakov, E.V. Polyakova, A.N. Lavrov, V.P. Fedin, D.N. Dybtsev. Synthesis, Structural Versatility, Magnetic Properties, and  $\Gamma^-$  Adsorption in a Series of Cobalt(II) Metal–Organic Frameworks with a Charge-Neutral Aliphatic (O,O)-Donor Bridge // *Nanomaterials*, 2023, Vol. 13, Art. ID 2773. DOI: 10.3390/nano13202773
10. P.A. Demakov, K.A. Kovalenko, A.N. Lavrov, V.P. Fedin. Flexible Co(II)-and Ni(II)-Based Cationic 2D Metal–Organic Frameworks Based on a Charge-Neutral (O,O)-Donor Bridge // *Inorganics*, 2023, Vol. 11, Art. ID 259. DOI: 10.3390/inorganics11060259
11. S.G. Kozlova, S.A. Petrov, A.Ya. Tikhonov, L.G. Lavrenova. A DFT and Mössbauer spectroscopy investigation of spin-crossover iron(II) complexes with 2,6-bis(1H-imidazol-2-yl)pyridines // *Int. J. Quantum Chem.*, 2023, Vol. 123, Art. ID e27201. DOI: 10.1002/qua.27201
12. O.G. Shakirova, I.A. Os'kina, E.V. Korotaev, S.A. Petrov, N.V. Kuratieva, A.Y. Tikhonov, L.G. Lavrenova. Spin Crossover and Thermochromism in Iron(II) Complexes with 2,6-Bis(1H-imidazol-2-yl)-4-methoxypyridine // *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, Vol. 24, Art. ID 9853. DOI: 10.3390/ijms24129853
13. A.I. Kozyreva, V.N. Yudin, Ya.M. Gaifulin, A.A. Ivanov, V.V. Yanshole, M.A. Shestopalov, I.P. Asanov, V.Yu. Evtushok, D.V. Evtushok. Exploring the Frontiers of Heterometallic Systems: the  $\{\text{FeW}_5\}$  Octahedral Cluster Complex // *Inorg. Chem.*, 2024, Vol. 63, P. 16128–16133. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c02594
14. P.A. Demakov, A.A. Ovchinnikova, P.V. Dorovatovskii, V.A. Lazarenko, A.N. Lavrov, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin,

	<p>Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Low-Dimensional Copper(II) trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate // Crystals, 2024, Vol. 14, Art. ID 555. DOI: 10.3390/cryst14060555</p> <p>15. K.D. Abasheeva, P.A. Demakov, V.P. Fedin. Low-dimensional coordination polymers based on cobalt(II) and aliphatic N,N'-dioxide: Syntheses, structures and spectroscopic characterization // Inorg. Chim. Acta, 2024, Vol. 572, Art. ID 122288. DOI: 10.1016/j.ica.2024.122288</p>
--	---

Ученый секретарь ИНХ СО РАН, д.х.н.  
« 02 » 12 2024 г.



*[Handwritten signature]*

Герасько О.А.